

Efeitos do ultrassom na corrosão

anisotrópica de Silício em KOH

Bolsista: Adriano Nicola Rios

Orientador: José Roberto Sbragia Senna, LAS,INPE

Introdução

A corrosão de Silício monocristalino por soluções de KOH é muito usada na fabricação de sensores e dispositivos micromecânicos de Silício. A principal característica é proporcionar uma taxa de corrosão dependente do plano cristalino que está sendo corroído. Assim, formas bem definidas podem ser obtidas, usando máscaras que expõe determinados planos cristalinos à corrosão, como exemplificado na Fig. 1.

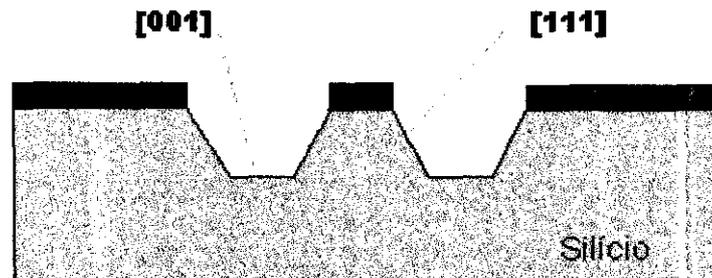


FIG.1-Perfil do Silício corroído anisotrópicamente.

Outros exemplos podem ser encontrados por exemplo na referencia 1.

A presente pesquisa foi motivada por um resultado apresentado na literatura [2], em que o autor alegava ter obtido um aumento da taxa de corrosão de silício em solução de KOH, por imersão em ultra-som de potência não especificada ,porém citando o uso de "um reator de limpeza de 20 KHz ".

Método

Duas sequências de experimentos estão em andamento: a determinação da taxa de ataque de um conjunto completo de planos cristalinos, na presença ou não de ultra-som , mantendo todas as outras condições idênticas, e a determinação da influência do ultrassom na qualidade das superfícies (100) obtidas.

Resultados preliminares sobre a corrosão de silício com ultrassom mostraram uma taxa de aumento pequena (da ordem de 10% á 20%) na taxa de corrosão. Como a determinação da taxa de ataque dos vários planos depende da confecção de duas mascaras encomendadas ao CTI, mas que ainda não foram entregues, estamos no momento determinando o efeito do ultrassom na qualidade das superfície (100) de amostras não mascaradas.

Em ambos os casos serão feitas medidas para cobrir uma gama de concentrações, temperaturas e profundidades:

Concentração Ultrassom (% de KOH em massa, em solução aquosa)	Temperatura (°C)	Profundidade da Corrosão (prevista com base em resultados da literatura para corrosão sem ultrassom (microns)
$\begin{pmatrix} 14 \\ 20 \\ 30 \end{pmatrix}$ \otimes	$\begin{pmatrix} 40 \\ 60 \\ 80 \end{pmatrix}$ \otimes	$\begin{pmatrix} 2 \\ 30 \\ 100 \end{pmatrix}$ \otimes $\begin{pmatrix} \text{sem} \\ \text{com} \end{pmatrix}$

A escolha das três concentrações é justificada por:

-KOH 20%: De acordo com o artigo publicado por H. Seidel[3] é a concentração que nos possibilita a maior taxa de corrosão.

-KOH 14%: É aproximadamente a concentração utilizada (14,3%) por A. Kuntman.

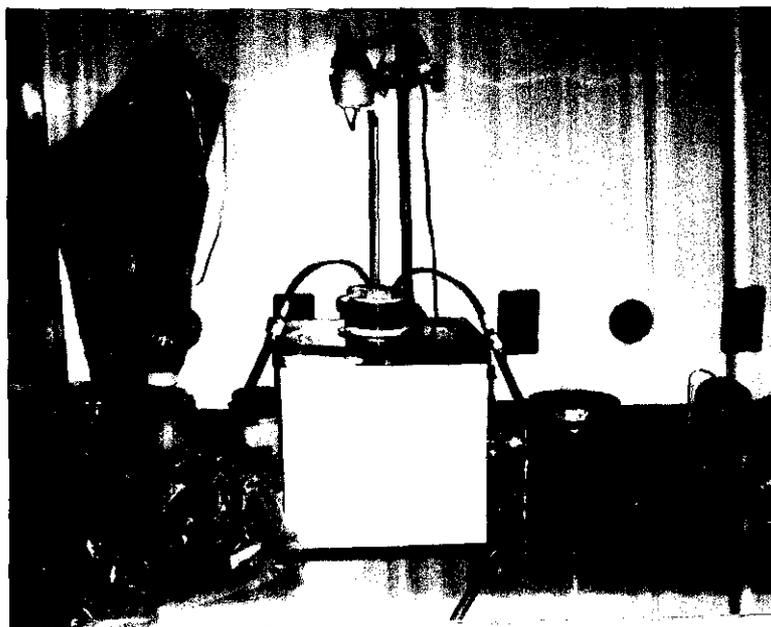
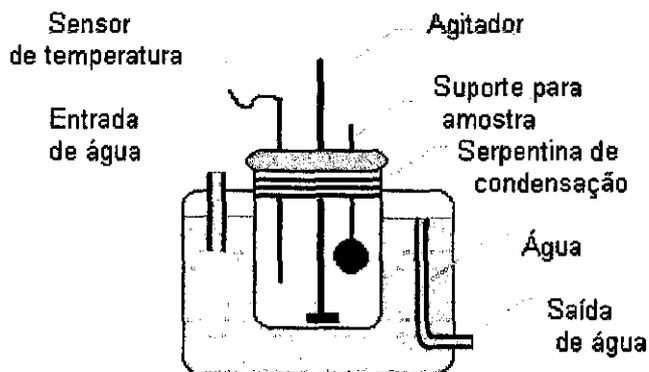
-KOH 30%: Tendo como base novamente a literatura[3], é a concentração que possibilita o melhor acabamento, menor rugosidade.

Aparato

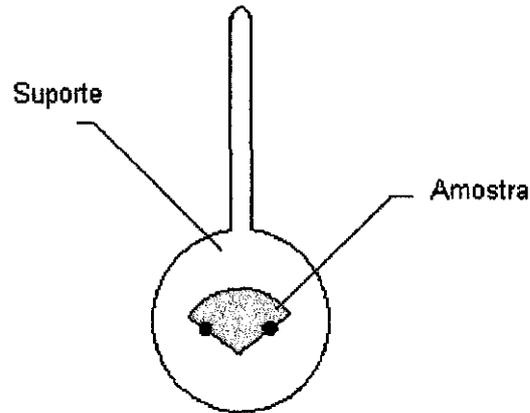
Utilizamos como reator um bequer de 1 litro parcialmente imerso em um banho de ultrassom Thornton, de 240 Watts a 25 KHz. No banho de ultrassom circula água com temperatura controlada com precisão de 0.01°C por um banho termostático recirculante (Fisher Scientific).

O bequer continha, além de aprox 600 ml de solução de KOH, um sensor de temperatura PT-100 revestido de Teflon (conectado a um indicador digital Omega DP41-TC), uma pá agitadora de Teflon acionada por um pequeno motor elétrico, e um suporte de Teflon no qual a amostra a ser corroída é colocada. Além disso contém na parte superior uma serpentina de Polietileno por onde circula água de resfriamento, e que serve como condensador.

O reator está esquematizado na Fig2, e uma fotografia do mesmo mostrada na Fig.3



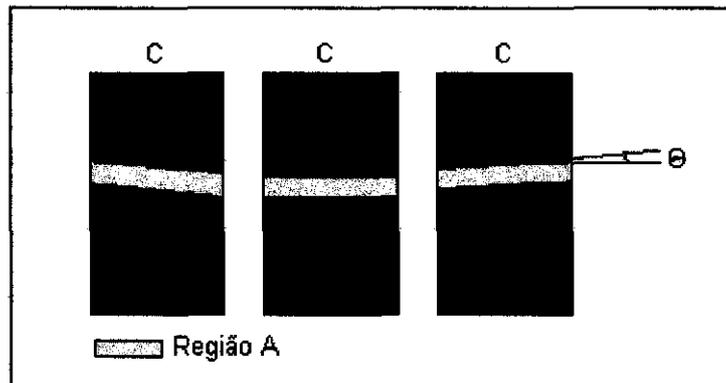
Na Fig.4 é mostrado um esquema do suporte utilizado.



Taxas de Corrosão

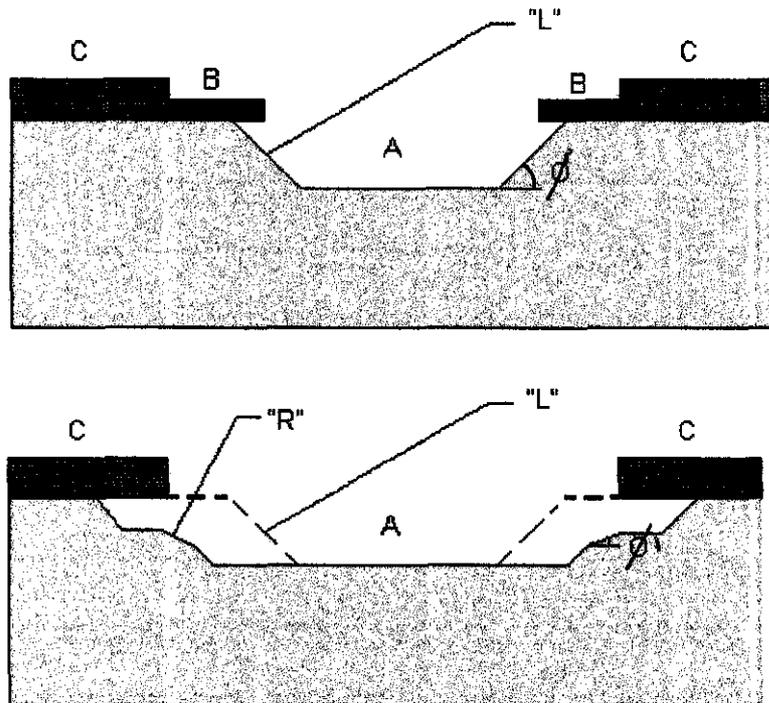
O método baseia-se no efeito geométrico de que superfícies côncavas tem uma forma limitada por planos de corrosão lenta e superfícies convexas são limitadas por planos de corrosão rápida.

As máscaras de corrosão consistem em tiras orientadas em ângulos variados de um em um grau variando em torno do eixo perpendicular á superfície da lâmina (100) como mostrado na Fig.5.



Numa primeira etapa, será corroída apenas a região "A" expondo assim para cada ângulo, o plano mais lento "L". Numa segunda etapa a região "B" também é corroída, permitindo assim o surgimento do plano rápido "R" compreendido entre "L" e (100).

Esta evolução é mostrada na Fig.6 e Fig.7 na sequência.



Da medida das dimensões geométricas usando microscópio óptico e perfilômetro temos para cada ângulo θ a velocidade de corrosão de dois planos com ângulos ϕ e ϕ' , e podemos construir um diagrama polar tridimensional das taxas de corrosão.

Acabamento da superfícies

As amostras são quartos de lâminas de silício (100) tipo p, de 1-10 Ohm-cm.

A preparação das amostras consiste em uma limpeza RCA completa, seguida de imersão em HF 10% (por 2min) e seca com nitrogênio. Depois disso a amostra é colocada no suporte de teflon, e levada ao reator. No caso das corrosões curtas, a mostra é pré-aquecida em água DI à temperatura de corrosão, antes de ser inserida no reator.

Imediatamente após a amostra ser retirada do reator, a mesma é colocada em uma solução (1:10) de ácido acético e água com o objetivo de interromper imediatamente a corrosão. Finalmente a amostra é deixada em água DI corrente por aproximadamente dois minutos e seca com nitrogênio.

Resultados

Nas corrosões curtas feitas até agora, foi observada, especialmente para baixas concentrações, uma grande influência do manuseio da amostra na qualidade das superfícies obtidas, e uma não-uniformidade das mesmas. Após alguns testes variando os métodos de secagem e manuseio, a qualidade e uniformidade melhoraram.

Quanto a secagem, foram testados dois métodos. Primeiramente retiramos a amostra da água DI (última etapa antes do mergulho na solução) e inserimos a mesma diretamente no reator. É importante observar que a amostra emergiu da água seca, pois o silício é um material hidrófobo.

A segunda tentativa foi, imediatamente após a retirada da amostra da água, saturá-la com nitrogênio, propiciando assim uma "secagem extra" da amostra, tentando com este procedimento eliminar pequenas sobras de água que poderiam ser a causa da não uniformidade das superfícies.

Como pode ser visto na no espectro que segue, a amostra T-01(não seca), apresentou um melhor acabamento quando comparado com as amostras T02;T03;T04(secas com nitrogênio). Concluímos então que o nitrogênio contribuía para uma pequena "contaminação da amostra.

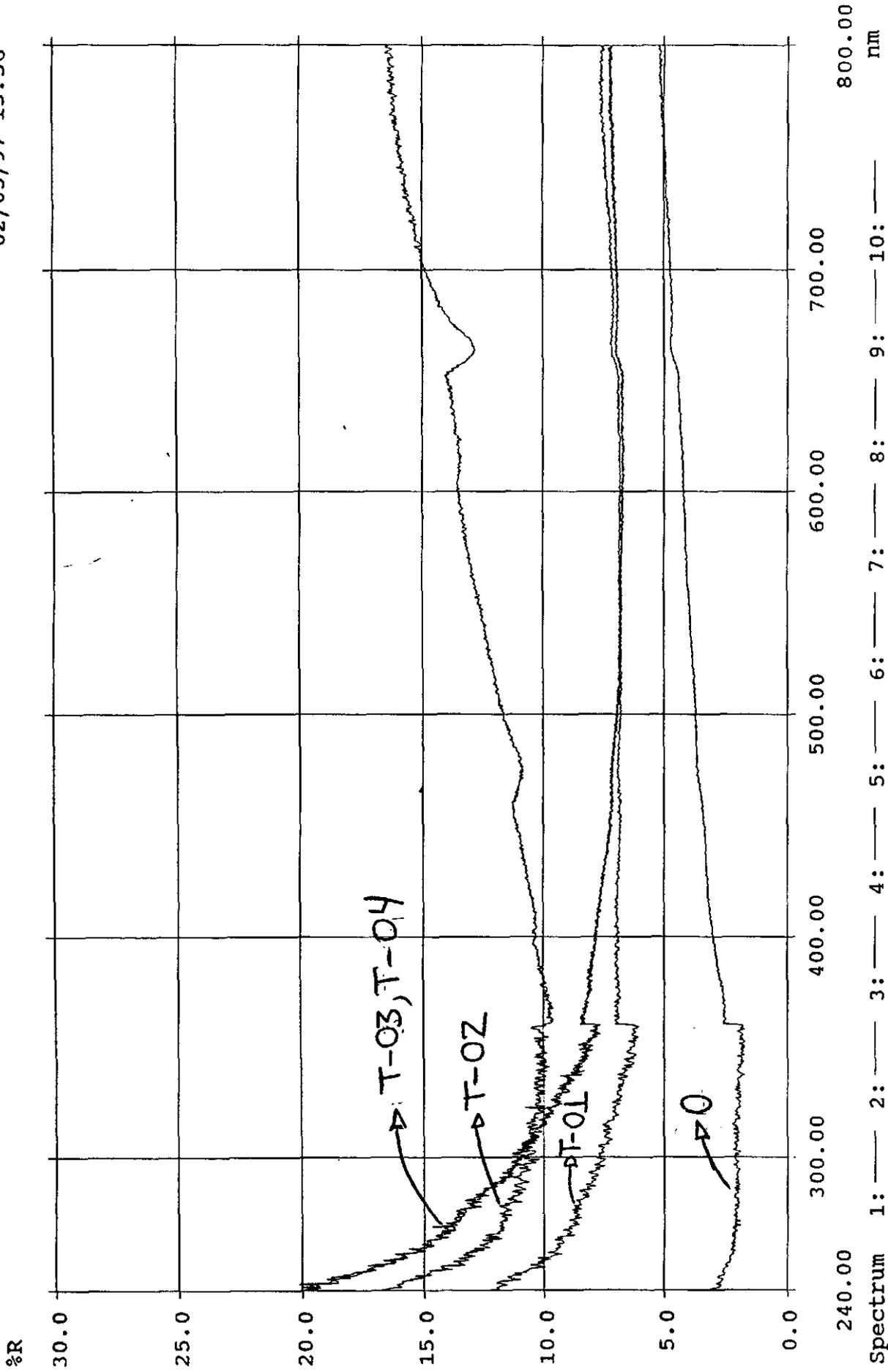
No espectro é mostrado na ordenada o quociente da Refletância Difusa pela Refletância Total (difusa+especular) e na abcissa o comprimento de onda da luz utilizada (não só este expectro mas também os que seguem foram obtidos por um espectrômetro de luz infravermelha próxima, visível e ultravioleta). Sendo assim o quociente ~~é inversamente proporcional a~~ ~~uma noção das~~ dimensões dos "picos" e "vales" encontrados pela luz na superfície refletora, mas este fator ainda não foi ~~totalmente~~ determinado.

diminui

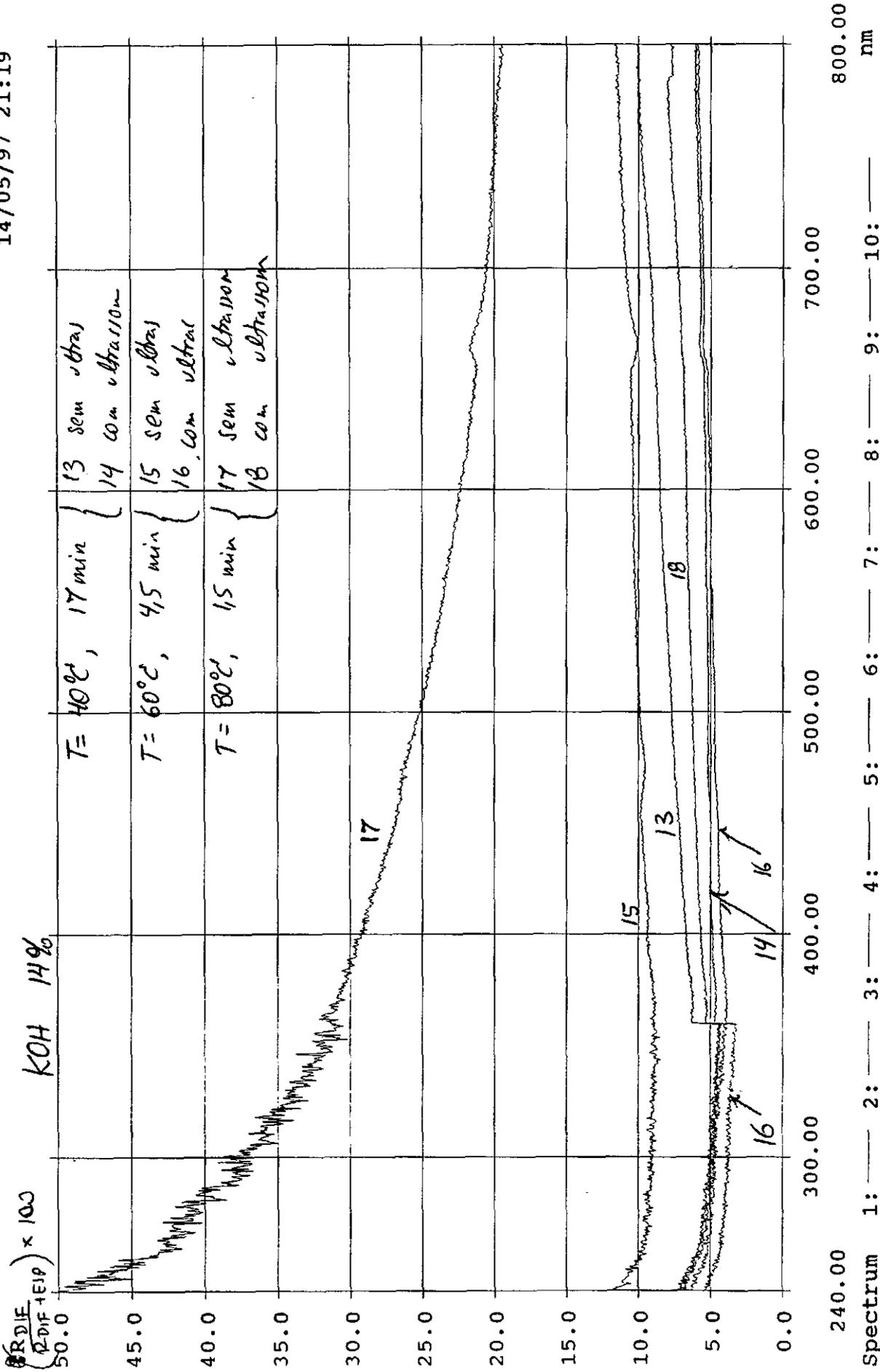
Quanto à amostra 0, é uma lâmina limpa (RCA) e não corroída que nos serve de parâmetro.

Nos expectros que seguem é notável que, sistematicamente, o quociente (R_{dif}/R_{total}) é menor para as amostras corroídas na presença do ultrassom. Também foi notado que em amostras corroídas em concentrações maiores (por exemplo as amostras 9 e 10) os efeitos do ultrassom têm menor relevância, o que nos leva a suspeitar que o ultrassom não seja suficiente para melhorar o acabamento das melhores superfícies. Como, por enquanto, só concluímos completamente as corrosões curtas (2 μm), devemos aguardar a finalização de todas as corrosões para comprovarmos nossas suspeitas.

* A dependencia em comprimento de onda está relacionada com as

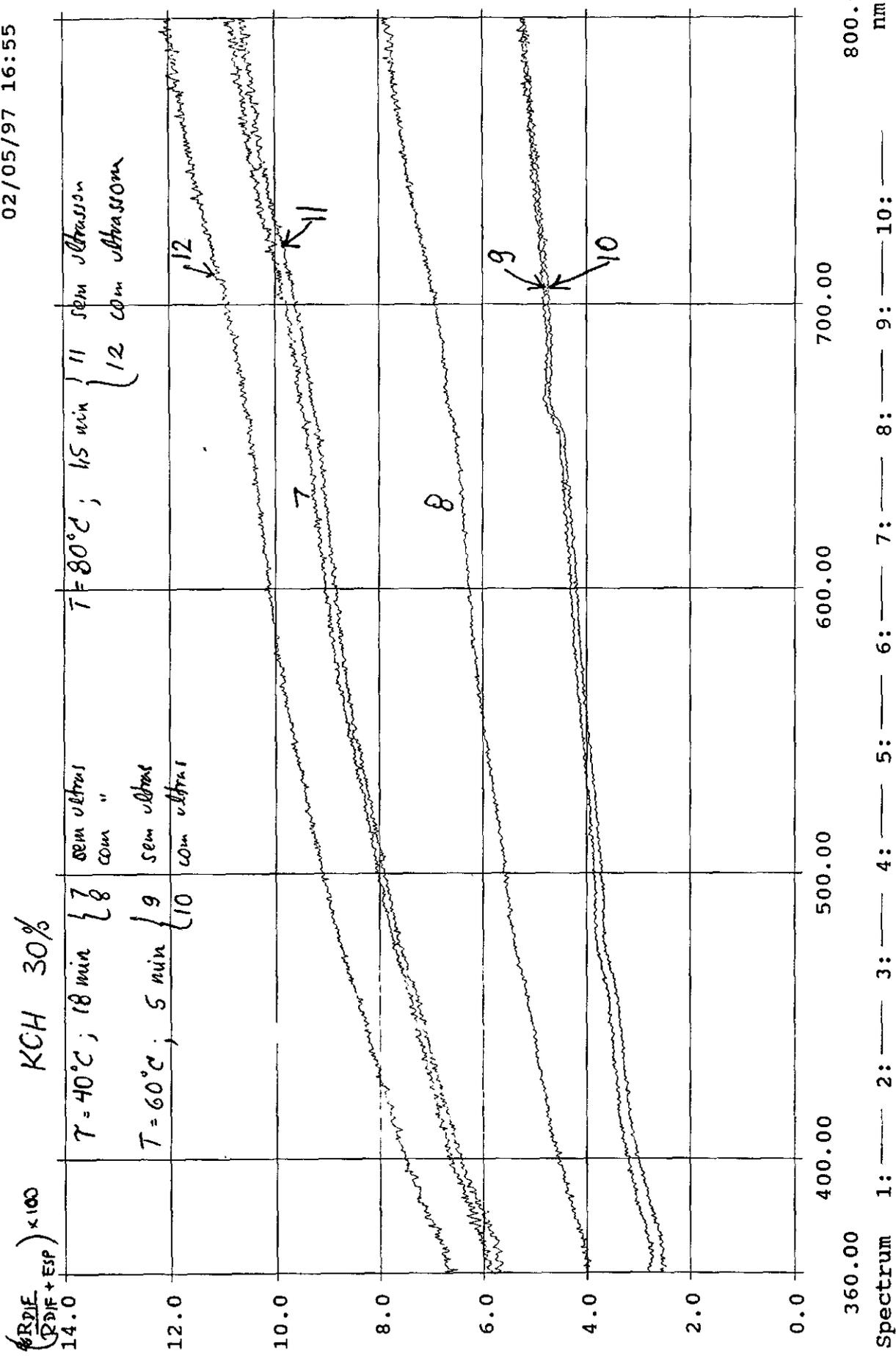


Sample : T-01, T-02, T-03, T-04 e amostra 0
Comment : 06-06-97 esf.int.ratio
Scan Speed :Auto Slit(UV/Vis) :Fixed 2.00 nm
Slit(NIR) :Servo PMT Voltage :Auto Gain Pbs Gain :2
Baseline Mode : User 2 Sampling Interval :Auto



Sample : KOH 14%
 Comment :
 Scan Speed : Auto Slit(UV/Vis) : Fixed 2.00 nm
 Slit(NIR) : Servo PMT Voltage : Auto Gain Pbs Gain : 2
 Baseline Mode : User 2 Sampling Interval : Auto

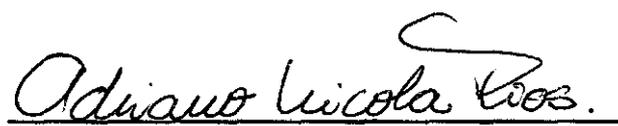
Fig 8 - continuado

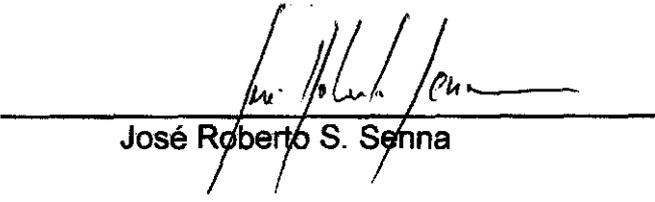


Sample : KOH 30 %
 Comment :
 Scan Speed : Auto Slit(UV/Vis) : Fixed 2.00 nm
 Slit(NIR) : Servo PMT Voltage : Auto Gain PBS Gain : 2
 Baseline Mode : User 2 Sampling Interval : Auto

Fig 8 - continues

- [1]. J.B.Angell, S.Terry, P.W.Barth, "Silicon Micromechanical Devices", Scientific American **248**, 36-48 (1983)
- [2]. A.Kuntman, "Anisotropic etching of silicon with ultrasonic effect", J.Mat Science Letters 11,1274-1275 (1992)
- [3]. H. Seidel , "Anisotropic Etching of Crystalline Silicon in Alkaline Solutions", Journal of Electrochemical Society 137(1990).


Adriano Nicola Rios.


José Roberto S. Senna